Digitized by the Harvard University. Download from The BHL. http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Untersuchung der Blätter der Rubia tinctorum.

Von Dr. Erwin Willigk.

Aus Anlass von Roehleder's Untersuchung der Wurzel der ***Rubia tinctorum***, habe ich in seinem Laboratorium, und unterstützt durch seinen gütigen Rath, die Blätter dieser Pflanze in Arbeit genommen und lege in den folgenden Zeilen die Resultate dieser Untersuchung vor.

Ich fand, nebst geringen Mengen von Kalk, Bittererde und Phosphorsäure, Schwefelsäure, eine eisengrünende Gerbsäure, Citronensäure und Rubichlorsäure.

Gerbsäure (Rubitannsäure).

Eine Portion trockenen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der missfarbige Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt und der unlösliche Theil von der Flüssigkeit abfiltrirt.

Das in Essigsäure gelöste Salz wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, unter Alkohol 0·83 mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit wurde vom Schwefelblei abfiltrirt und nach Verjagung des Alkohols mit viel Wasser gemischt, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wurde abermals mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, im Wasserbade eingedampft.

Die Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine schöngrüne, mit Ammoniak eine rothbraune Färbung.

Die Säure wurde im Vacuum getrocknet; sie war sehr hygroskopisch.

Auf diese Weise dargestellt, hinterlässt die Säure noch geringe Mengen von Kalk und Bittererde.

Die Analyse ergab, nach Abzug des unverbrennlichen Rückstandes, folgende Resultate:

0·208 Grmn. Substanz gaben 0·328 Grmn. Kohlensäure und 0·1105 Grmn. Wasser.

Digitized by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Dies, auf 100 berechnet, gibt folgende Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
28 Aeq.	Kohlenstoff	= 168	42·96	43·00
23 „	Wasserstoff	= 23	5·88	5·89
25 „	Sauerstoff	= 200	51·16	51·11
		391	100·00	100·00

$$C_{28}\ H_{23}\ O_{25} = 2\ (C_{14}\ H_{11}\ O_{12}) + HO,$$

oder im Einklange mit den nachfolgenden Bleisalzen:

$$2\ (C_{14}\ H_8\ O_9) + 7\ \text{Aeq.}$$

Ein Bleisalz der Gerbsäure wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine Portion frischen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der braun gefärbte Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Essigsäure digerirt. Die essigsaure Lösung, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt, wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltrirt mit Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbliche Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0·471 Grmn. Substanz gaben 0·199 Grmn. Kohlensäure und 0·065 Grmn. Wasser.

0·397 Grmn. Substanz gaben 0·296 Grmn. Bleioxyd.

Dies entspricht, auf 100 berechnet, folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
70 Aeq.	Kohlenstoff	= 420·00	11·71	11·50
50 „	Wasserstoff	= 50·00	1·39	1·42
55 „	Sauerstoff	= 440·00	12·26	12·34
24 „	Bleioxyd	= 2677·44	74·64	74·74
		3587·44	100·00	100·00

Eine einfachere Formel, die ebenfalls sehr nahe mit dem Ergebnisse der Analyse übereinstimmt, ist

$$C_{14}\ H_{10}\ O_{11},\ 5\ PbO = C_{14}\ H_8\ O_9,\ 3\ PbO + 2\ (PbO, HO).$$

Digitised by the Harvard University. Download from The Brit. http://www.biodiversitylibrary.org/ www.biodiversitylibrary.org

Ein zweites Bleisalz wurde folgenderweise dargestellt: Eine Portion frischen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Essigsäure digerirt.

Die essigsaure Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbe Niederschlag im Vacuum getrocknet.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·1775 Grmn. Substanz gaben 0·130 Grmn. Kohlensäure und 0·035 Grmn. Wasser.

0·1815 Grmn. Substanz gaben 0·109 Grmn. Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

		berechnet	gefunden
56 Aeq. Kohlenstoff	= 336·00	20·13	19·97
33 „ Wasserstoff	= 33·00	1·98	2·19
37 „ Sauerstoff	= 296·00	17·73	17·79
9 „ Bleioxyd	= 1004·04	60·16	60·05
	1669·04	100·00	100·00

$$C_{56}H_{33}O_{37} + 9\,PbO = 4\,(C_{14}H_8O_9, 2\,PbO) + (PbO, HO).$$

Ein drittes Bleisalz wurde erhalten, indem eine Portion trockenen Krautes ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit so lange mit essigsaurem Bleioxyde versetzt wurde, bis eine Probe des Niederschlages in Essigsäure vollkommen löslich war; die Flüssigkeit wurde nun von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und vollständig ausgefällt.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt; der gelbe Niederschlag, bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

0·432 Grmn. Substanz gaben 0·234 Grmn. Kohlensäure und 0·0635 Grmn. Wasser.

0·509 Grmn. Substanz gaben 0·3495 Grmn. Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
28 Aeq.	Kohlenstoff	= 168·00	14·79	14·74
19 „	Wasserstoff	= 19·00	1·67	1·63
21 „	Sauerstoff	= 168·00	14·79	14·97
7 „	Bleioxyd	= 780·92	68·75	68·66
		1135·92	100·00	100·00

$$C_{28}\,H_{19}\,O_{21} + 7\,PbO = 2\,(C_{14}\,H_8\,O_9,\,2\,PbO) + 3\,(PbO,\,HO).$$

Citronensäure.

Die Anwesenheit der Citronensäure wurde auf folgende Weise nachgewiesen:

Nachdem der Auszug des frischen Krautes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt war, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Bleioxyde versetzt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, hierauf unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt, um die letzten Spuren von Gerbsäure zu entfernen.

Der in der Essigsäure gelöste Theil wurde von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt, dieser mit Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade stark eingedampft und hierauf unter die Glocke der Luftpumpe gestellt.

Nach einiger Zeit setzten sich in der syrupdicken Flüssigkeit Krystalle an, die ganz das Ansehen der krystallisirten Citronensäure hatten. Es wurde die ganze Masse mit Alkohol 98% versetzt, von dem geringen unlöslichen Rückstande abfiltrirt und mit alkoholischer Bleizuckerlösung heiss gefällt.

Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet; er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

0·175 Grmn. Substanz gaben 0·109 Grmn. Kohlensäure und 0·023 Grmn. Wasser.

0·1955 Grmn. Substanz gaben 0·1155 Bleioxyd.

Auf 100 berechnet entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
48 Aeq.	Kohlenstoff	= 288·00	16·94	16·96
24 „	Wasserstoff	= 24·00	1·41	1·45
48 „	Sauerstoff	= 384·00	22.59	22·51
9 „	Bleioxyd	= 1004·04	59·06	59·08
		1700·04	100·00	100·00

$$C_{48} H_{24} O_{48} + 9\,PbO = 4\,(C_{12} H_5 O_{11} + HO) + 9\,PbO.$$

Nach Abzug des Bleioxydes:

			berechnet	gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	= 72	41·38	41·45
6 „	Wasserstoff	= 6	3·45	3·54
12 „	Sauerstoff	= 96	55·17	55·01
		174	100·00	100·00

$$C_{12} H_6 O_{12} = C_{12} H_5 O_{11} + HO.$$

Diese Bereitungsart ist die von Heldt angeführte, nach der man stets bloss citronsaures Bleioxyd erhält, während nach anderen Bereitungsarten citron-essigsaures Bleioxyd erhalten wurde.

Rubichlorsäure.

Die Rubichlorsäure ist nebst der Citronsäure in dem Niederschlage enthalten, den basisch-essigsaures Bleioxyd in dem mit neutralem, essigsauren Bleioxyde ausgefällten Auszuge des Krappkrautes erzeugt; in grösster Menge jedoch in der, von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

Ein Bleisalz dieser Säure wurde auf folgende Weise dargestellt: Nachdem das Decoct des Krautes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt war, wurde es mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Verjagung des übersehüssigen Schwefelwasserstoffes

Digitized by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mit essigsaurem Bleioxyde gefällt; der Niederschlag von citronsaurem Bleioxyde wurde bei Seite gethan, und die abfiltrirte klare Flüssigkeit zur Entfernung der letzten Spuren von Citronensäure mit starkem Alkohol versetzt, worauf sich noch ein weisser Niederschlag erzeugte, der ebenfalls beseitigt wurde.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde mit viel Wasser gemischt und mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit reagirte mit Eisenchlorid nicht grün, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, zeigte sich ein häufiger Niederschlag von grüner Farbe.

Die Flüssigkeit wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbliche Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

0·786 Grmn. Substanz gaben 0·247 Grmn. Kohlensäure und 0·083 Grmn. Wasser.

0·519 Grmn. Substanz gaben 0·4154 Grmn. Bleioxyd.

Dies gibt in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
28 Aeq.	Kohlenstoff	= 168·00	8·60	8·56
23 „	Wasserstoff	= 23·00	1·18	1·19
25 „	Sauerstoff	= 200·00	10·24	10·21
14 „	Bleioxyd	= 1561·84	79·98	80·04
		1952·84	100·00	— 100·00

$$C_{28}\,H_{23}\,O_{25},\,14PbO = (C_{14}\,H_8\,O_9,\,3PbO) + (C_{14}\,H_8\,O_9,\,4PbO) + 7(PbO,\,HO).$$

Ein zweites Bleisalz wurde auf folgende Weise erhalten:

Der Auszug des Krautes wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ausgefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniaks versetzt, stark eingedampft, hierauf mit Ammoniak vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol warm digerirt, um ihn pulverförmig zu machen, und da er mit Wasser gewaschen, sehr gelatinös die Poren des Filters verstopft, mit Alkohol ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefel-

Digitised by the Harvard University. Downloaded from the BHL. http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biodiversitylibrary.org

blei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde versetzt und da kein Niederschlag erfolgte, mit Alkohol 40° gemischt; der entstandene gelblich-graue Niederschlag wurde mit Alkohol 40° gewaschen, bei 100° getrocknet; er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·335 Grmn. Substanz gaben 0·207 Grmn. Kohlensäure und 0·058 Grmn. Wasser.

0·231 Grmn. Substanz gaben 0·150 Grmn. Bleioxyd.

Dies gibt folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
140 Acq.	Kohlenstoff	= 840·00	16·95	16·85
90 „	Wasserstoff	= 90·00	1·82	1·92
100 „	Sauerstoff	= 800·00	16·14	16·30
29 „	Bleioxyd	= 3225·24	65·09	64·93
		4955·24	— 100·00	— 100·00

$$C_{140}\,H_{90}\,O_{100},\,29PbO = 10\,(C_{14}\,H_8\,O_9 + HO) + 29\,PbO$$

Nach Abzug des Bleioxydes: $C_{14}\,H_9\,O_{10} = C_{14}\,H_8\,O_9 + HO$.

Wenn man eine Lösung der Rubichlorsäure mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, setzt sich ein grünes, in Alkalien mit rother Farbe lösliches Pulver, das Chlorrubin, ab.

Da dieser Körper in der letzten Zeit bereits von Prof. Rochleder und Herrn Robert Schwarz analysirt wurde, finde ich nicht für nöthig weitere Analysen anzuführen.

Mit Salpetersäure gekocht und stark eingedampft, schieden sich nach einiger Zeit aus der Lösung der Rubichlorsäure schöne deutlich ausgebildete Krystalle ab. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, mit Thierkohle gereinigt.

Die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, der Krystallisation überlassen.

Nach einigen Stunden hatten sich Krystalle gebildet, die in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten mit Oxalsäure identisch waren.

Ein Theil derselben wurde in Wasser gelöst und mit Kalkwasser gefällt, der weisse Niederschlag mitWasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, zur Bestimmung des Atomgewichtes angewendet.

Digitized by the Harvard University. Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

0·474 Grmn. Substanz gaben 0·1832 Grmn. Kalkerde:

	berechnet	gefunden
Dies auf 100 berechnet gibt	38·36	38·40

Bei den Aschenanalysen der *Rubia tinctorum* fand man nicht unbedeutende Mengen von Schwefelsäure. Ich habe diese Säure in ziemlich bedeutender Menge in dem wässrigen Auszuge des Krautes dieser Pflanze nebst etwas Phosphorsäure gefunden und folgenderweise nachgewiesen: das filtrirte Decoct des Krautes wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag zur Entfernung der Gerbsäure mit verdünnter Essigsäure digerirt, der unlösliche Theil auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt.

Ein Theil der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit reinem Kali versetzt, zur Trockene eingedampft und geschmolzen.

Die Masse wurde hierauf in Wasser gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Baryte versetzt; es zeigte sich ein häufiger weisser Niederschlag, der nur zum geringsten Theile in Säuren löslich war; die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlage abfiltrirt. In dieser Lösung ist eine geringe Menge Phosphorsäure mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Ein zweiter Theil der ursprünglichen Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, längere Zeit stehen gelassen, es setzten sich in dieser Lösung deutliche Krystalle von schwefelsaurem Kalke ab.

Es ist dies zugleich ein Beweis, dass die Schwefelsäure, die in der Asche dieser Pflanze gefunden wurde, nicht etwa von Proteïnverbindungen herrühre, sondern, wenigstens zum Theile, als solche in der Pflanze enthalten ist.

Die geringen Mengen frischen Krautes, die mir bei dieser Untersuchung zu Gebote standen, verdanke ich der Güte des Herrn Professors Kosteletzky.